

⑫ 公開特許公報(A)

平4-202420

⑤Int.Cl.⁵

C 08 G 59/50
C 09 D 163/00
C 09 J 163/00
C 09 K 3/10

識別記号

N J A
P J X
J F L
L

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J
9159-4 H

④公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑥発明の名称 硬化性樹脂組成物

⑦特 願 平2-336079

⑧出 願 平2(1990)11月30日

⑨発 明 者 青 木 正 昭 神奈川県逗子市久木4-10-8
⑨発 明 者 神 山 雅 行 神奈川県横浜市栄区鍛冶ヶ谷町669
⑨発 明 者 本 多 浩 神奈川県鎌倉市台4-5-45
⑨発 明 者 黒 田 一 元 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑩出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑪代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

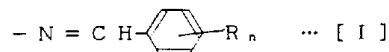
1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 多価エポキシ化合物、

(B) 一分子中に複数の下記一般式 [I]



(但、Rは水素、アルキル基、又はアルコキシル基を、nは0～2の整数を示す)
で示される置換基を有する潜在性アミン化合物、

上記(A)、(B)で示される化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

2. (B)で示される潜在性アミン化合物中の潜在性アミノ基1個を2当量として、(A)で示される多価エポキシ化合物中のエポキシ基と(B)で示される潜在性アミン化合物中の潜在性アミノ基との配合当量比が1:0.5～1.5である請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はエポキシ樹脂系硬化性樹脂組成物に関し、更に詳述すれば塗料、防水材、シーリング材、接着材等の各種分野に有用で、特に常温で硬化し得ることから、現場施工において好適に用いられる硬化性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、常温で硬化し、硬化速度が速く、更に硬化後の樹脂の諸物性が良好である等のいわゆる硬化性が良好で、かつ可使時間が長い硬化性樹脂組成物は上記各種分野において有用なものとして強く望まれていた。通常、硬化性樹脂組成物においては、硬化性を向上させようとする、可使時間が短くなる。このため、硬化性樹脂組成物を使用する場合、作業工程時間短縮を目的として、硬化時間の短い樹脂組成物を使用すると、樹脂組成物の早期硬化によるロスが多発を来し、或いはこれを避けるために樹脂組成物を混合、調製する頻度の増加が起こる。このため、硬化性の向上と、作業操作性の改善とは互に矛盾を生じてい

た。従来、これらの問題を解決するために種々の検討がされて来た。例えば、多価アミン化合物をアルデヒド類やケトン類と反応させ、ケチミン類、エナミン類、アルジミン類等の誘導体にしたものを、予めエポキシ樹脂等と混合しておき、実用に際しては空気中の湿分を吸収することにより、前記多価アミン化合物の誘導体を加水分解させ、生じた多価アミン化合物と予め混合しておいたエポキシ樹脂との反応によって硬化せしめる方法が検討されてきたが（特公昭45-2472, 特開昭57-91966）、必ずしも十分な硬化性と可使時間のバランスを得るに到らず、本格的な実用化に到っていない。

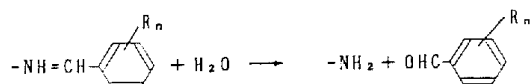
[発明が解決しようとする課題]

本発明者らはこれ等の従来技術の欠陥を改善すべく鋭意検討した結果、特定の構造の潜在性アミン化合物を含む硬化性樹脂組成物において、著しくすぐれた硬化性と可使時間のバランスを達成することが出来ることを知得して本発明を完成するに至ったものである。

あり、更に、

(B)で示される潜在性アミン化合物中の潜在性アミノ基1個を2当量として、(A)で示される多価エポキシ化合物中のエポキシ基と、(B)で示される潜在性アミン化合物中の潜在性アミノ基との配合当量比が1:0.5~1.5の範囲にあることを含むものである。

本発明の内容につき更に説明すると、前記(B)で示される潜在性アミン化合物は、湿分を遮断した状態では、(A)で示される化合物と混合しても安定に保存できる。また、実用に際して、例えば被塗物に塗布されると、空気中の湿分、或いは被塗物から拡散して供給される水分によって、下記反応式



に従ってアミンを生成する。生成したアミンは、次いで(A)で示される多価エポキシ化合物と反応し、これにより本組成物が硬化するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

即ち、本発明の目的とするところは密封状態で長期保存を可能とする可使時間の長い、従って実用時に操作性の良い硬化性樹脂組成物を提供することにある。

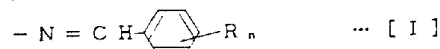
本発明の他の目的は塗装、防水、接着、シーリング等の多様な目的において、迅速に硬化すると共に、硬化後は強靱で、かつ耐久性に優れた硬化物を与える硬化性樹脂組成物を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

上記目的を達成するために、本発明は硬化性樹脂組成物として、

(A)多価エポキシ化合物、

(B)一分子中に複数の下記一般式[I]



(但、Rは水素、アルキル基、又はアルコキシル基を、nは0~2の整数を示す)

で示される置換基を有する潜在性アミン化合物、

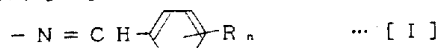
上記(A)、(B)で示される化合物を含有するもので

本発明において用いる前記(A)で示される多価エポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を2以上有する化合物で、1分子中に含まれるエポキシ基の数は、例えばフェノールノボラック等のフェノールの縮合物をグリシジルエーテル化したもののように、その縮合度によって2~数個、更には非常に大きな数までを取り得るものである。多価エポキシ化合物の例としてビスフェノールA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ハイドロキノン、カテコール或いはこれ等の縮合物等の多価フェノール化合物のグリシジルエーテル類、アジピン酸ビス(2,3-エポキシシクロヘキサノール)、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル等の脂環族エポキシ化合物類、メタンジアニン等の多価アミンのグリシジル化合物類、ポリアルキレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのグリシジルエーテル類、シユウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、フタル酸等の多価カルボ

ン酸のグリシジルエステル類、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール等の芳香族アミノフェノールのグリシジル化合物類、サリチル酸、2-ヒドロキシカルボン酸等のオキシカルボン酸のグリシジルエステルエーテル類等、及びこれらの縮合樹脂化合物が好ましい。

いずれの多価エポキシ樹脂も有用なものであるが、多価フェノール化合物のグリシジルエーテル類及び芳香族又は脂環族アミンのグリシジル化合物類が硬化性が良好で特に好ましい。

本発明においては、上記(A)で示されるエポキシ化合物と、(B)で示される一分子中に複数の下記一般式[I]



(但、Rは水素、アルキル基、又はアルコキシル基を、nは0～2の整数を示す)

で示される置換基を有する潜在性アミン化合物とを配合して硬化性樹脂組成物を得るものである。一分子中に有する[I]で示される置換基の数としては2以上であり、通常2～5が好ましい。

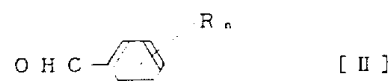
部に2級アミンを有し、分子末端に複数の一級アミノ基を有する多価のアミン化合物、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の多価脂肪族アミン化合物類も用いることができる。

更に、3価以上の多価アミンも使用することができ、例えば2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)等がある。硬化性が良好な点で、脂肪族ジアミン類、脂環族ジアミン類が特に好ましく、又、多湿環境下での耐久性能において脂環族ジアミン類が特に優れている。

また上記した潜在性アミンのブロック剤となる芳香族アルデヒド化合物[II]としては、例えばベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド等が、工業的に利用できて有用であるが、上記した構造を有すれば、これ等に限定されるものではない。

多価の一級アミン化合物と芳香族アルデヒド化合物[II]の脱水縮合反応は、多価の一級アミン

潜在性アミン化合物は多価の一級アミン化合物と、下記一般式[II]



(但、式中Rは水素、アルキル基又はアルコキシル基を、nは0～2の整数を示す)

で示される芳香族アルデヒド化合物(ブロック剤)とを脱水縮合させることにより簡単に製造できる。

多価の一級アミンとしては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、例えばイソホロンジアミン、ジ(アミノメチル)ノルボルナン、ジ(アミノメチル)シクロヘキサン、ジアミノシクロヘキサン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環族ジアミン類、例えばジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルケトン、キシリレンジアミン、ジアミノベンゼン等の芳香族ジアミン類等が用いられる。また、分子内

化合物のアミノ基と化合物[II]のアルデヒド基とを等量又はアルデヒド基が過剰となる条件で加熱して行なうことが好ましい。反応温度は通常80～150℃で、3～20時間程度加熱する。反応の進行に伴ない水が生成するので、これを除去しながら反応を続けることが望ましい。反応が終了した後、必要に応じて過剰に加えた芳香族アルデヒド化合物[II]を減圧にして留去する等の方法で除去する。

これにより、本発明に用いる分子内に複数のブロックされたアミノ基を有する(B)で示される潜在性アミン化合物が得られる。

本発明においては、上記のようにして製造した(B)で示される潜在性アミン化合物と前記(A)で示される多価エポキシ化合物とを混合することにより、本発明に係る硬化性樹脂組成物を得るものである。

(A)で示される多価エポキシ化合物と、(B)で示される潜在性アミン化合物の配合割合は、(B)で示される潜在性アミン化合物中の潜在性アミノ

基1個を2当量に相当するとして、エポキシ基と潜在性アミノ基との配合当量比が1:0.5~1.5、特に1:0.7~1.2となることが好ましい。

潜在性アミノ基の配合当量比が0.5未満の場合には硬化が不十分となり、物性の低下を引き起こすことになり、好ましくない。

また、潜在性アミノ基配合当量比が1.5を超える場合には硬化が不十分となり、物性の低下を引き起こすことになり好ましくない。

(A)で示されるエポキシ化合物と(B)で示される潜在性アミン化合物の混合方法としては特に制限はない。即ち、単に混合すれば良く、従来公知の種々の混合方法を採用できる。

実用に際しては、(A)、(B)で示される各化合物に、更に通常配合される公知の各種配合物を配合することができる。

配合物としては、例えば酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、シリカ、アルミナ、酸化鉄等の充填剤、タール等の油状充填剤等がある。

ジアミノメチルノルボルナン（構造式 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）154重量部、ベンズアルデヒド254重量部、トルエン100重量部を水分離器つき4つ口フラスコに仕込み、気相に窒素ガスを流しながら110℃で加熱混合した。生成する水をトルエンと共に還流分離しながら、9時間反応を行って、36重量部の留出水を得た。しかる後に、過剰のベンズアルデヒド及びトルエンを減圧除去して本発明に用いる潜在性アミン化合物(A₁)を得た。

潜在性アミン化合物の合成例2

ヘキサメチレンジアミン116重量部、メトキシベンズアルデヒド325重量部、トルエン100重量部を合成例1と同様な装置及び操作法で合成を行なった。8時間反応を行い、36重量部の留出水を得た。しかる後に過剰のベンズアルデヒド及びトルエンを減圧除去して本発明に用いる潜在性アミン化合物(A₂)を得た。

実施例1~6、比較例1、2

本発明に係る硬化性樹脂組成物を以下の方法で

無機又は有機の着色用顔料類、着色用染料類、レベリング剤、消泡剤、ハジキ防止剤、色わかれ防止剤、反応促進剤、反応遅延剤等の各種助剤類も必要により配合することができる。

更に、オルソ矽酸エステル等の脱水剤、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等の反応性希釈剤、粘度調整用の有機溶剤、可塑剤等も必要により配合することができる。

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、実用に際して上記(A)及び(B)で示される各化合物や、必要により各種の配合物を混合して使用することもできるが、予め上記各化合物を混合して湿分の混入を避けることのできる密封容器に保存しておくこともできる。この場合には、本硬化性樹脂組成物は開封するまで硬化することなく、長期間の保存が可能になる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

〔実施例〕

潜在性アミン化合物の合成例1

評価した。

多価エポキシ化合物として、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（油化シェル社製、商品名エピコート828）(E₁)、ノボラック型エポキシ樹脂（ダウ社製、商品名DEN431）(E₂)、及びメチレンビスアニリンテトラグリシジル(E₃)を用い、又前記した潜在性アミン化合物(A₁)及び(A₂)、比較例としてヘキサメチレンジアミンとメチレンイソブチルケトンから誘導されたケチミン型潜在性アミン(C₁)及びヘキサメチレンジアミンとイソブチルアルデヒドから誘導されたアルジミン型潜在性アミン(C₂)とを表1に示す配合割合で混合した。これらの混合物を乾燥窒素で気相部を置換した密封容器に入れ、30℃における長期保存を行なうと共に、保存期間中における粘度の変化を測定した（測定温度25℃）。

一方、上記混合物をプレキャストコンクリート板上に厚さ2mmになるように塗布し、塗膜の硬化性を判定すると共に、1週間後に塗布したプレキャストコンクリートを80℃の熱水に4時間浸

漬し、塗膜の状態を観察した。これ等の評価結果
を併せて表 1 に記載する。

(以下余白)

表 1 硬化性樹脂組成物の評価

| | 実 施 例 | | | | | | 比 較 例 | |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 |
| 多価エポキシ化合物の種類 | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₁ | E ₁ |
| 潜在性アミン化合物の種類 | A ₁ | A ₁ | A ₁ | A ₂ | A ₂ | A ₂ | C ₁ | C ₂ |
| 多価エポキシ化合物の配合重量 | 350 | 330 | 215 | 350 | 330 | 215 | 350 | 350 |
| 潜在性アミン化合物の配合重量 | 163 | 147 | 130 | 176 | 158 | 140 | 140 | 126 |
| アミン/エポキシ配合当量比 | 1/1 | 0.9/1 | 0.8/1 | 1/1 | 0.9/1 | 0.8/1 | 1/1 | 1/1 |
| 混合物の粘度変化 | | | | | | | | |
| 初 期 (ボイズ) | 65 | 90 | 32 | 64 | 87 | 30 | 61 | 66 |
| 5日後 (") | 66 | 91 | 34 | 65 | 88 | 32 | 280 | 410 |
| 10日後 (") | 68 | 92 | 36 | 65 | 89 | 35 | ゲル化 | ゲル化 |
| 20日後 (") | 69 | 94 | 39 | 67 | 91 | 38 | | |
| 30日後 (") | 70 | 95 | 41 | 68 | 92 | 42 | | |
| 硬 化 性 | | | | | | | | |
| タックフリータイム (Hrs) | 5.5 | 5.0 | 4.5 | 6.5 | 5.5 | 5.0 | 6.5 | 6.0 |
| 硬 化 時 間 (Hrs) | 36 | 33 | 28 | 40 | 37 | 32 | 40 | 38 |
| 熱 水 浸 漬 (80℃, 4Hrs) | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 僅かに プリスター | 僅かに プリスター | 僅かに プリスター | プリスター 多し |

[発明の効果]

本発明においては、多価エポキシ化合物と、特定の化学構造を分子中に有する潜在性アミン化合物とを配合して硬化性樹脂組成物を構成したので、これらの各化合物を混合した状態で、湿分の混入を避ける密封容器に保存する場合には長期間保存可能であり、使用直前に混合せねばならない従来の操作性の悪さを十分に改善することが出来る。また、使用に際しては、塗装、防水、接着、シーリング等の多様な目的において本発明に係る硬化性樹脂組成物を被塗物に塗布した場合、大気中の湿分及び基材から拡散する水分によって本組成物は迅速に硬化し、強靱でかつ耐久性にすぐれた硬化物を提供することが出来る。

特許出願人 三井東圧化学株式会社
代理人 弁理士 若 林 忠

平成 2 年 12 月 26 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 2 年 11 月 30 日 提出の特許願 3

2. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
三井東圧化学株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号
第 16 興和ビル 8 階
氏名 弁理士 (7021) 若 林 忠
電話 (585) 1882

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第 7 頁第 1 行目の「グリシジルステル類」を「グリシジルエステル類」と補正する。

